

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-52885

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 25/04			B 3 2 B 25/04	
B 2 9 C 35/02			B 2 9 C 35/02	
47/00			47/00	
C 0 8 L 27/16	L G G		C 0 8 L 27/16	L G G
27/18	L G B		27/18	L G B
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-227608

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月9日

(71) 出願人 391008401

株式会社三ツ星

大阪府大阪市天王寺区上本町5丁目3番16号

(72) 発明者 伊部 浩一

大阪府羽曳野市河原城678

(72) 発明者 林 耕司

大阪府羽曳野市河原城679

(72) 発明者 須山 幸生

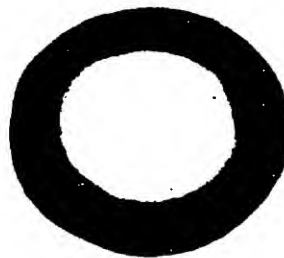
大阪市平野区長吉出戸8-1-5アドバンス出戸103号

(54) 【発明の名称】 2層構造のゴム成形品及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 内層部が分子中に水素を持つフッ素ゴムで構成され、外層部がパーフルオロゴムで隙間なく包まれている2層構造のゴム成形品を提供する。

【構成】 内層部が分子中に水素を持つフッ素ゴムの未加硫コンパウンドよりなり、外層部がパーフルオロゴムの未加硫コンパウンドからなる押出品を押出し、該押出品を圧縮金型にセットして加圧加熱することにより内外2層を同時に加硫する成形加工方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】内層部が分子中に水素を持つフッ素ゴムで構成され、外層部がパーフルオロゴムで隙間なく包まれていることを特徴とする2層構造のゴム成形品。

【請求項2】内層部が分子中に水素を持つフッ素ゴムで構成され、外層部はパーフルオロゴムで隙間なく包まれていることを特徴とする2層構造のOリング。

【請求項3】断面が異形である長尺のゴム成形品であって、内層部が分子中に水素を持つフッ素ゴムで構成され、外層部がパーフルオロゴムで隙間なく包まれていることを特徴とする2層構造体。

【請求項4】内層部が分子中に水素を持つフッ素ゴムの未加硫コンパウンドよりなり、外層部がパーフルオロゴムの未加硫コンパウンドからなる紐状体を押し出し、該紐状体をOリング用金型中にセットし、熱プレスすることにより内外層を同時に加硫することを特徴とする請求項2記載の2層構造のOリングの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性、耐薬品性に優れた特殊ゴムの成形品に関する。例えばフッ素ゴムのようなゴム弾性体の成形品及びその成形加工方法に関する。フッ素ゴムには種々の種類のものが実用化されているが、大略2種類に大別し得る。その一つは、その分子が主として炭素、フッ素、水素から構成される種類のもので、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体ないしフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレン及び四フッ化エチレンの三元共重合体、四フッ化エチレンとプロピレンの共重合体などが良く知られ、工業的に利用されている。この種のゴムを本発明については、分子中に水素を持つフッ素ゴムなる用語を使用する。今一つは、分子の構成原素が炭素、フッ素、酸素及び少量の沃素または臭素からなるゴム状体で、四フッ化エチレンとパーフルオロビニルエーテルの共重合体が良い知られており、通常パーフルオロゴムと呼ばれている。本発明においてもパーフルオロゴムなる用語はこの種のゴムを指すものとして使用する。近年パーフルオロゴムは特に優れた性質を有する弾性体として市販され、その加工品が種々の分野に利用され始めている。

【0002】このような加工品の一つとしては、各種のOリングがある。利用される分野は半導体工業分野、化学工業分野、医療・医薬分野などで広く使用されている。半導体分野では、半導体製品の製造工程で極めて腐食性の強い酸やアルカリを使用するし、また有害なガス体などを使用するので、耐食性に優れたシーリング材が要望されている。

【0003】化学工業分野や医療・医薬分野では極性の強い有機溶剤例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、エチレンジアミン、トリエチルアミンなどのアミン類、テトラ

ヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのフラン類などが通常的に用いられる。従ってこれら有機溶剤に耐性を有するシーリング材特にOリングが要望されている。

【0004】本発明は、耐熱性、耐薬品性に優れたパーフルオロゴム、フッ化ビニリデン系のフッ素ゴムの加工に関するものであり、これらのゴムを複合的に組合せた2層構造のゴム成形品を提供するものである。

## 【0005】

【従来の技術】現在市場で入手できる弾性体の中で最も耐薬品性と耐熱性の優れているパーフルオロゴムは比較的新しいにも関わらず、その加工方法はすでに幾つかの方法が提案され、Oリングなどの加工品はシーリング用として使用されている。しかしこのゴム材料は極めて高価であり、その使用範囲も限定されざるを得ない。従って、高性能でより安価なシーリング材が望まれており、幾つかの試みがなされている。そのうちの一つとしてシリコンゴム製のOリングの外周をフッ素樹脂チューブで包み込んだ構造のものが、すでに実用化されているが、外周が樹脂チューブであるため、使用中の圧縮応用により割れたり、長期の圧縮に対してはクリープ変形が起りやすい欠点を有している。つまりこの種のOリングは耐薬品性は優れてはいるが、シーリング性は劣ることになる。また耐熱性は、シリコンゴム並みとなり、フッ素樹脂はこの点では何の寄与もしない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、耐薬品性はパーフルオロゴムの性能を維持しながらコスト的にはより安価なシーリング材を開発すべく研究を重ね、特にOリングについて種々検討を加えた。その結果、内層部は比較的安価ではあるがやや耐薬品性の劣る分子中に水素を持つフッ素ゴム例えば、フッ化ビニリデン系フッ素ゴムからなり、その周囲を隙間なくパーフルオロゴムで包み込んだ2層構造にすることにより、耐薬品性が優れており、安価なシーリング材が得られることが解り本発明を完成した。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の主旨を内層部がフッ化ビニリデン系のフッ素ゴムであり、外周部がパーフルオロゴムで構成されているOリングを例に取って説明する。カーボン、加硫剤その他の添加剤が均一に混合された未加硫のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムコンパウンドと、同じようにカーボン、加硫剤、その他添加剤が均一に配合された未加硫パーフルオロゴムコンパウンドを用意し、内層部にビニリデン系フッ素ゴムコンパウンド、その外周部に均一な厚みで未加硫パーフルオロゴムコンパウンドが配置された構造の所定太さの紐状体を用意する。

【0008】この紐状体を切断し、所定寸法のOリング用圧縮金型にセットする。この場合紐状体の両末端は

互いに重ね合わせられるように45度に斜めカットを行うのが好ましい。紐状体がセットされた金型は、あらかじめ加硫温度に保持された熱板プレスにて圧縮加硫を行うことにより、末端同志が融着されると同時に内層部のフッ化ビニリデン系ゴムも、外周部のパーフルオロゴムも加硫される。金型から取り外した加硫済みのOリングは、さらに常圧加熱オーブン中で2次加硫を行うこともできる。両末端を融着する際に内層部のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムが表面にはみ出してパーフルオロゴム層と逆転する可能性もある。これを避けるために短いパーフルオロゴム紐を継ぎとして使用することも良好な方法である。

【0009】

【作用】内層部が未加硫のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムコンパウンドからなり、その外周部が未加硫パーフルオロゴムコンパウンドからなる紐状体を製作する方法について述べる。図1(b)はシリンダー1と取り外し自在なダイス2及びシリンダー1の中に上下に可動し得るピストン3から構成される押出金型である。図2は、ゴムを打ち抜く為の刃であり刃(b)は刃(a)の中に隙間なく挿入できるが、刃先では一定の間隙( $r-r'$ )が開けられるように設計されている。まず未加硫パーフルオロゴムコンパウンドを一定厚みのシート状となし、刃(a)と刃(b)を嵌合してシート上にセットして、(b)を押し下げてゴムシートを切り抜き、次いで(a)を押し下げるとドーナツ状の形状のシートが得られる。このドーナツ状の未加硫パーフルオロゴムコンパウンドを必要とする枚数作成する。次いで未加硫のフッ化ビニリデン系ゴムコンパウンドの厚みが前記シートと同じであるシートから、打ち抜き刃(b)のみを使用して円板状のものを同一枚数打ち抜く。この円板状のコンパウンドをドーナツ状のパーフルオロゴムコンパウンドの穴の部分にはめ込む。これを図1のシリンダー2の中に積み重ね状態で挿入すると内層部にフッ化ビニリデン系ゴムコンパウンド、その周囲をパーフルオロゴムコンパウンドで包み込んだロッドが得られる。このダイス1の設けられたシリンダー2を図3に示す如く台座Bにセットし、圧縮機Aにてピストンを降下させれば内層部にフッ化ビニリデン系ゴムコンパウンド、外周部にパーフルオロゴムコンパウンドが均一に取り囲んだ2層構造の紐状体を得ることができる。

【0010】2層構造の未加硫紐状態を製作する別の方法を次に開示する。図4のCとDはスクリー押出機でありEは所謂2色押出金型を示している。この金型は、図5にそれぞれの平面図と断面図を示したダイ部品7、8、9及び10が組立てられたものである。スクリー押出機Dからは、フッ化ビニリデン系ゴムコンパウンドが2色押出金型に供給され、ダイ部品8、9及び10にまたがる円錐形状のダイスkは、このコンパウンドで充填された状態になる。

【0011】一方パーフルオロゴムコンパウンドはスクリー押出機Cより供給され、流路nを通して押出金型にダイ部品9と8を通過してダイ部品7に達する。ダイ部品7には2方向に分かれた流路iが設けられており、パーフルオロゴムコンパウンドはこの流路を通してノズルmに至る。ノズルmの中心にはダイスkを通過してきたフッ化ビニリデン系ゴムコンパウンドが押し出されてきており、この周囲をパーフルオロゴムが外周を包み込む形でノズルから押出される。かくして所定寸法の2層構造の押出物が得られる。

【0012】以上の方法においては、スクリー式押出機、2色押出金型とも温度を70℃ないし90℃に調節することが好ましい。しかし押出機のスクリー回転数は、押出物である紐状体の太さ、押出金型の構造、必要とする内外層の断面積比、押出スピードなどにより選定する必要がある。この方法は条件決定には手間がかかるが、一度条件を決めてしまうと比較的大量の生産に好ましく用いられる。

【0013】

【実施例1】内径30mm、外径80mm、長さ120mmの金属性シリンダー及びシリンダー中に密接状態でスムーズに上下できる長さ120mmのピストンを用意した。このシリンダーの先に図1(c)に示す如きダイス1を取付け押出金型とした。主要な寸法を示すと、ダイス入口径はピストン内径に等しく30mmとし、出口の径は3.3mm、ランド長5mmである。ダイス角度は約20度である。これらの部品はいずれもクロムメッキをほどこした。使用したゴム材料はダイキン工業

(株)社製の商品名ダイエルパーフルオロGA-55とダイエルG-902で、いずれもパーオキサイド系加硫剤、カーボン粉末その他の添加剤が均一に配合されているものを使用した。この未加硫ゴムそれぞれを3mm厚みのシート状とし、ダイエルG-902のシートからは図2(b)に示す打ち抜き刃を用いて30mm径の円板を25枚打ち抜いた。一方ダイエルパーフルオロGA-55のシートからは、図2(a)と(b)に示した打ち抜き刃を組合せ外径30mm内径20mmのドーナツ状のシートを同枚数打ち抜いた。前記円板状のダイエルG-902を、ドーナツ状の内層部にはめ込み、押出金型のシリンダー2中に積み重ね状態で充填した。押出時の流れの乱れを防止する目的でダイス1の中は、ダイエルG-902のみであらかじめ充填しておいた。

【0014】シリンダー外周にバンドヒーターを取付け、スライダックにて電圧を調節することによりシリンダーの温度を90℃に保ち、図3に示す如く油圧万能試験機(島津製作所製ユニバーサルテストマシン)にセットした。ピストンの降下速度を50mm/minに調節しながら押出を行うことにより、径約4.3~4.5mmのなめらかな肌を持った未加硫紐状体を得た。約15グラムの未加硫ゴムがダイス部に残存した。この紐状体

を切断し拡大鏡で観察したところ、内層部と外周部の2層構造になっていることが確認できた。別途用意した内径24mm、線径4.2mmの2つ割り1個取りのOリング用金型の溝中に両末端を45度カットし重ね合わせた状態でセットし、熱板プレスにて180℃20分間圧縮プレスし、さらに電気炉中で200℃4時間2次加硫を行った。かくして得られたダイエルG-902とGA-55の2層構造のOリングを常温でアセトン中に浸漬したが、10時間後でも何らの変化は認められなかった。比較のためにG-902のみで同様な方法により作成したOリングは、アセトン中に浸漬したところ1時間後には30%の重量増加があり、寸法増大が認められた。

【0015】

【実施例2】内層部と外周部の2層構造を明確に確認する事を目的として、実施例1とはほぼ同様の実験を行った。実施例1と異なる点はダイエルG-902の配合を白色とした点にある。白色配合はカーボンに代えて酸化珪素と炭酸バリウムを配合したものである。作成したOリングを切断し断面を拡大観察した。約10倍に拡大した写真のコピーを図6に示す。白色の内層部が黒色のパーフルオロゴムで隙間なく取り囲まれている状態が良く解る。境界相の密着性は極めて高く異種ゴム間の剥離は認め得なかった。この2層構造のOリングもアセトン浸漬20時間後の膨潤は観察されなかった。

【0016】

【発明の効果】本発明の内層部が安価な含フッ素ゴムで構成され、外層部が高価ではあるが性能の高いパーフルオロゴムで隙間なく包まれている2層構造のゴム成形品は、性能特に耐薬品性はパーフルオロゴム並みであるにも関わらず安価に提供できる。本発明は断面が円形のOリングなどの成形品のみには限定されるものではなく、異形断面のシーリング材、例えば電気炉の扉のパッキンなどにも有効に利用できる。2層構造の異形押出品を得\*

\* するには図5で詳細に開示したダイスに多少の変更を加えることにより有効に利用され得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の2層構造のゴム成形品を成形する押出金型である。

【図2】打ち抜き刃を示す平面図である。

【図3】押出金型を圧縮機に取付けた図である。

【図4】スクリー押出機2台で2層構造体を製作する概念図である。

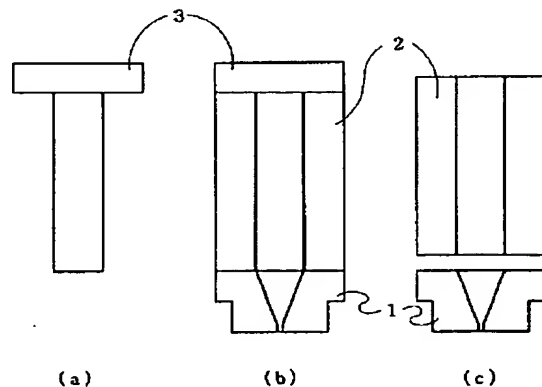
10 【図5】2層構造を得るためのダイスの詳細図である。

【図6】実施例2で得られたOリングの断面形状を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ダイス
- 2 シリンダ
- 3 ピストン
- 4 バンドヒーター
- 5 ゴムコンパウンド
- 6 押出紐
- 20 7 ダイ部品
- 8 ダイ部品
- 9 ダイ部品
- 10 ダイ部品
- A 圧縮機
- B 台座
- C スクリー押出機
- D スクリー押出機
- E 2色押出金型
- r 打ち抜き刃の径
- 30 r' 打ち抜き刃の径
- i 流路
- k ダイス
- m ノズル
- n 流路

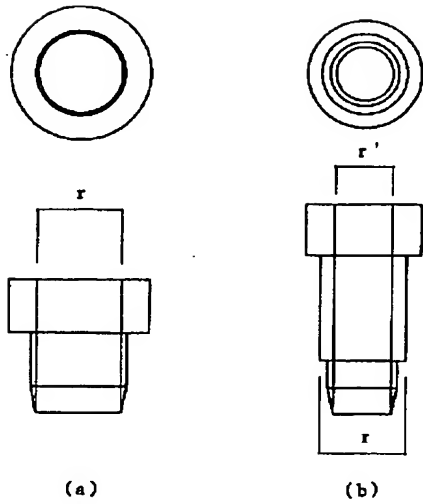
【図1】



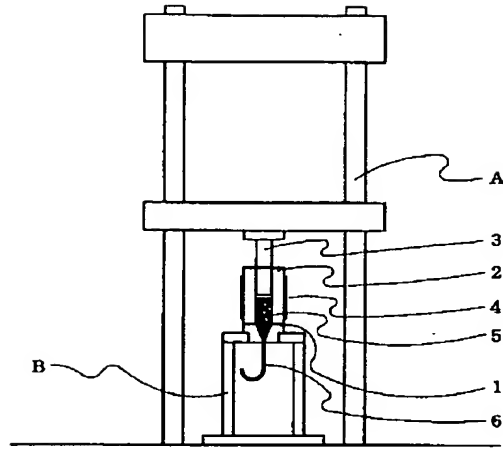
【図6】



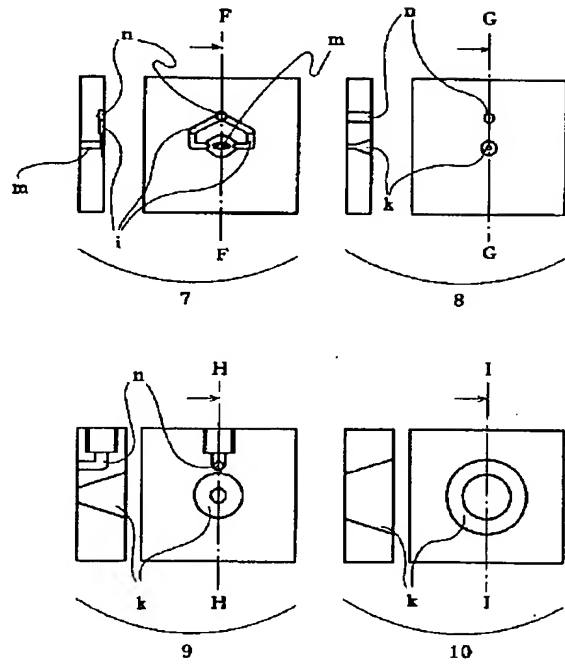
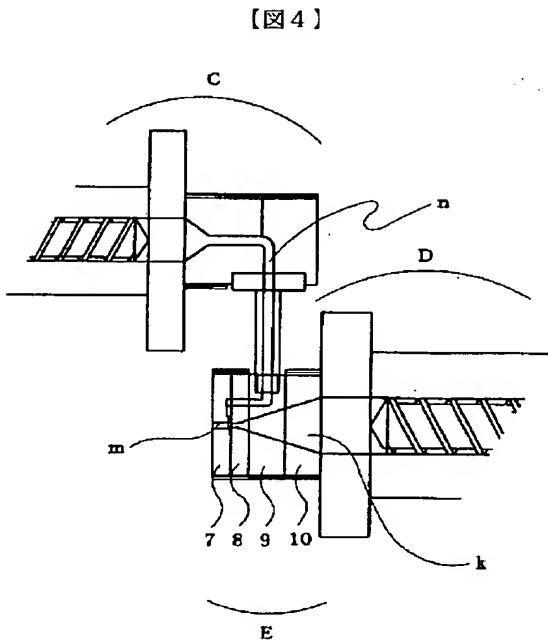
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
 // B29K 105:24  
 B29L 9:00  
 31:26

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-052885

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

B32B 25/04  
B29C 35/02  
B29C 47/00  
C08L 27/16  
C08L 27/18  
// B29K105:24  
B29L 9:00  
B29L 31:26

(21)Application number : 08-227608

(71)Applicant : MITSUBOSHI:KK

(22)Date of filing : 09.08.1996

(72)Inventor : IBE KOICHI  
HAYASHI KOJI  
SUYAMA YUKIO

## (54) RUBBER MOLDING OF TWO-LAYER STRUCTURE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve heat resistance and chemical resistance by constituting an inner layer by fluororubber having hydrogen in a molecule, and forming an outer layer in a two-layer structure for enclosing the outer layer with perfluororubber without gap.

SOLUTION: In an O-ring constituted at an inner layer by a fluororubber of vinylidene fluoride and at an outer layer by a perfluororubber, an unvulcanized vinylidene fluoride rubber compound uniformly mixed with carbon, a vulcanizer and other additive and an unvulcanized perfluororubber compound mixed in the same manner are prepared, and a string-like material in which a vinylidene fluororubber compound is disposed on an inner layer and an unvulcanized perfluororubber compound is disposed in a uniform thickness on its outer periphery is prepared.

The string-like material is cut, and set to an O-ring compression mold. This mold is compression vulcanized by a hot plate press held in advance to a vulcanizing temperature, fusion-bonded at its ends, and simultaneously the vinylidene fluoride rubber and perfluororubber are vulcanized to obtain the O-ring.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office